



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **243 514 A1**

4(51) C 23 C 28/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 23 C / 284 407 5	(22)	17.12.85	(44)	04.03.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, 9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964, DD

(72) Weißmantel, Christian, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Rau, Bernd, Dr. rer. nat.; Roth, Dietmar, Dr. rer. nat.; Bewilogua, Klaus, Dr. sc. nat.; Rother, Bernd, Dr. rer. nat., DD

(54) Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile

(57) Die Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile finden Anwendung für beliebige Substratwerkstoffe. Dazu zählen Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager und korrosiv beanspruchte Baugruppen. Zusätzlich sind Anwendungen in der Elektronik und Optik sowie zu dekorativen Zwecken möglich. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, Hartstoffschichten auf der Basis von C oder B/N für ein breites Anwendungsgebiet bereitzustellen, die mittels bekannter Technologien hergestellt sind, zusätzlich zur Härte maximale Haftung sowie einen guten Korrosions- und Verschleißschutz bei hoher Temperaturbeständigkeit während der Beanspruchung besitzen. Erfindungsgemäß weisen die C- oder B/N-Schichten amorphe Netzwerkstruktur auf, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, besitzen einen Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-%, und es ist eine Schichtkomponente, bestehend aus Metall und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen, im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-% vorhanden.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) DD (11) 243 514 A

4(51) C 23 C 28/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 C / 284 407 5

(22) 17.12.85

(44) 04.03.87

(71) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, 9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964, DD

(72) Weißmantel, Christian, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Rau, Bernd, Dr. rer. nat.; Roth, Dietmar, Dr. rer. nat.; Bewilg
gua, Klaus, Dr. sc. nat.; Rother, Bernd, Dr. rer. nat., DD

(54) Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile

(57) Die Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile finden Anwendung für beliebige Substratwerkstoffe. Dazu zählen Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager und korrosiv beanspruchte Baugruppen. Zusätzlich sind Anwendungen in der Elektronik und Optik sowie zu dekorativen Zwecken möglich. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, Hartstoffschichten auf der Basis von C oder B/N für ein breites Anwendungsgebiet bereitzustellen, die mittels bekannter Technologien hergestellt sind, zusätzlich zur Härte maximale Haftung sowie einen guten Korrosions- und Verschleißschutz bei hoher Temperaturbeständigkeit während der Beanspruchung besitzen. Erfindungsgemäß weisen die C- oder B/N-Schichten amorphe Netzwerkstruktur auf, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, besitzen einen Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-%, und es ist eine Schichtkomponente, bestehend aus Metall und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen, im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-% vorhanden.

ISSN 0433-6461

3 Seite

Zur PS Nr. 243.514....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Patentansprüche:

1. Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile, wie Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager oder korrosiv belastete Baugruppen, auf der Grundlage von C oder B/N, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine C- oder B/N-Schicht eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, aufweist, ein Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-% und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metallen und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-% vorhanden sind.
2. Hartstoffschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat aus Hartmetall, Schnellarbeitsstahl, Aluminium, Silicium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink, Keramik oder Kochsalz besteht.
3. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zwischenschicht aus TiN oder Al vorhanden ist.
4. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hartstoffschichten mittels ionengestützter Beschichtungsverfahren bei Ionenenergien von 50 eV bis 10000 eV aufgebracht sind.
5. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingelagerten Schichtkomponenten in Form von Molekülen und/oder Clustern vorhanden sind.
6. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil der einzelnen Schichtkomponenten innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar ist.
7. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichtdicke zwischen 0,01 μm und 20 μm liegt.
8. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichten eine Härte von 10 GPa bis 60 GPa besitzen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schichten hoher Haftfestigkeit auf beliebigen Substratwerkstoffen, hoher Härte und großer Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit. Derartige Schichten erhöhen die Lebensdauer und verbessern die Funktionseigenschaften von damit beschichteten Teilen. Solche Teile können z. B. Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager oder korrosiv belastete Baugruppe sein.

Zusätzlich sind Anwendungen in der Elektronik und Optik sowie zu dekorativen Zwecken möglich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile sind in vielen Fällen ionengestützt abgeschiedene Schichten, die in Abhängigkeit vom Verwendungszweck in verschiedenen Varianten bekannt sind.

So werden in DD-WP 155826 Hartstoffschichten beschrieben, die aus diamantähnlichem Kohlenstoff, Metall und Karbiden, Nitriden, Boriden usw. bestehen. Die Verbindungsbildung von Karbiden, Nitriden usw. erfordert hohe Bildungsenergien bzw. -temperaturen auch beim Einsatz von ionengestützten Beschichtungsverfahren, so daß noch unbeschichtete, thermisch empfindliche Teile nicht oder nur mit erhöhtem apparativem Aufwand beschichtbar sind. So liegen z. B. die Bildungstemperaturen für Niedertemperatureisenkarbidphasen oberhalb 300°C und für Chromiumkarbid oberhalb 1000°C (K. Bewilogua u. a., Kristall und Technik, IT [1980] 1205). In der DE-OS 3246361 wird eine Gleitschicht, bestehend aus einer Kohlenstoff-Metall-Matrix, beschrieben. Eine Schicht, die den Anforderungen guter Gleiteigenschaften entspricht, kommt in diesem Aufbau nicht auch den Forderungen nach Korrosions- und Verschleißschutz nach.

Des weiteren sind Hartstoffschichten auf der Basis von B/N (DD-WP 156717) bekannt. Die Haftung derartiger Schichten besonders auf metallischen Substraten ist oft ungenügend und muß durch Zwischenschichten verbessert werden. Der beschriebene Dickenbereich von (0,2-2) μm weist eine verschleißmindernde Wirkung nur bei geringen Normalkräften während des Verschleißprozesses auf.

Die beschriebenen Hartstoffschichten sind nur für begrenzte Anwendungsgebiete einsetzbar, wobei sie in der Regel einer speziellen Forderung, z. B. Verschleiß oder Korrosion, angepaßt sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, mittels bekannter Technologien hergestellte Hartstoffschichten für ein breites Anwendungsgebiet in Hinblick auf mechanische und/oder korrosionsmindernde Funktionen bereitzustellen, wobei beliebige Substratwerkstoffe (die bei der Beschichtung keine externe Aufheizung erfahren) verwendet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hartstoffschichten auf der Basis von C und B/N bereitzustellen, die zusätzlich zur Härte maximale Haftung sowie einen guten Korrosions- und Verschleißschutz bei hoher Temperaturbeständigkeit während der Beanspruchung besitzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem eine C- oder B/N-Schicht eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung aufweist, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, einen Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-% besitzt und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metall und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-%, vorhanden ist.

Es hat sich gezeigt, daß insbesondere das Zusammenwirken der atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, mit dem Vorhandensein von Wasserstoff zu mechanischen Schichteigenschaften führt, die mit bekannten Schichtstrukturen und -zusammensetzungen nicht erreicht werden können. Durch den Einbau der genannten

Schichtkomponenten werden die Schichteigenschaften entsprechend des Anwendungsgebietes angepaßt und verbessert.

Diese Hartstoffschichten befinden sich auf beliebigen Unterlagen, wie Hartmetall, Schnellarbeitsstahl, Aluminium, Silicium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink, Keramik oder Kochsalz. Um die Haftung der Hartstoffschicht besonders bei Kupfer, Messing und Bronze zu gewährleisten, ist eine Zwischenschicht aus TiN oder Al vorhanden.

Die Hartstoffschichten werden vorzugsweise mittels ionengestützter Beschichtungsverfahren bei Ionenenergien von 50 eV bis 10 000 eV aufgebracht, wobei die eingelagerten Schichtkomponenten in Form von Molekülen und/oder Clustern vorliegen. Die Schichtdicke liegt zwischen 0,01 µm und 20 µm.

Der Anteil der einzelnen Schichtbestandteile ist innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar.

Die Härte der beschriebenen Hartstoffschichten liegt zwischen 10 GPa und 60 GPa in Abhängigkeit vom Schichtaufbau, Substrat und Anwendungsgebiet.

Bei den Hartstoffschichten auf C-Basis erfolgt die Anpassung im wesentlichen durch die Veränderung des Vernetzungsgrades des C-Netzwerkes. Der gezielte Wasserstoffeinbau führt zur Absättigung freier Bindungen des Netzwerkes und damit zur notwendigen Stabilisierung.

Eine ähnliche Rolle spielen die eingelagerten Schichtkomponenten im B/N-Netzwerk, die zu einer Verringerung der inneren Spannungen in der B/N-Schicht führen, wodurch eine bessere Haftung auf dem Substratwerkstoff erreicht wird. Außerdem sind die Schichtkomponenten in Form von Metallen, Metallnitriden und/oder Metallcarbiden als Katalysatoren für die Bildung des kubischen Bornitrids bekannt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Ausführungsbeispielen näher erläutert. Im ersten Ausführungsbeispiel befindet sich eine Hartstoffschicht auf einem gereinigten Hartmetallsubstrat ($VH_{0,04} \approx 16 \text{ GPa}$). Die Schicht wurde mittels ionengestützter Abscheidungsverfahren mit Benzen als Kohlenstoffträger auf gekühltem Substrat abgeschieden. Die Ionenenergie betrug 1 000 eV. Die Hartstoffschicht mit einer Dicke von 5 µm setzt sich aus 60 Atom-% Kohlenstoff, 20 Atom-% Chromium und 20 Atom-% Wasserstoff zusammen. Durch Verwendung der Metallkomponente Chromium wird in diesem Fall eine besonders hohe zusätzliche Korrosionsschutzwirkung erzielt. Chromium/Kohlenstoff-Schichten besitzen eine große Neigung zur Passivierung und eine hohe Beständigkeit im passiven Zustand.

Das Korrosionsverhalten von Cr/C-Schichten umfaßt in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Schicht das Korrosionsverhalten des Chromiums und die chemische Resistenz des Kohlenstoffs.

Die Grenzflächenenergie (Haftenergie) beträgt

$\gamma \geq 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ncm}^{-1}$, die Dichte $\rho = 3,0 \text{ g cm}^{-3}$. Die Schicht weist einen Reibkoeffizienten $\mu \approx 0,15$ und eine Vickershärte $VH_{0,04} \geq 25 \text{ GPa}$ auf.

Im zweiten Ausführungsbeispiel ist ein poliertes und vor der Beschichtung entfettetes Bronzesubstrat mit einer Hartstoffschicht zum Korrosions- und Verschleißschutz versehen.

Die Schicht ist wie folgt aufgebaut:

Auf dem Substratwerkstoff aus Bronze befindet sich eine haftfeste Al-Schicht von 100 nm, die ca. 1 At.-% Krypton enthält. Dieser Al-Zwischenschicht folgt ein Schichtbereich von 100 nm Dicke mit einem linearen Al-Gradienten, wobei dieser Schichtbereich am Ende aus 60 At.-% Kohlenstoff, 30 At.-% Aluminium und 10 At.-% Wasserstoff besteht. Dieses Verhältnis der Schichtkomponenten ist bis zu einer Gesamtschichtdicke von 1 µm konstant. Im Schichtbereich von 1,0 µm bis 1,2 µm wird die Aluminiumkomponente linear bis auf 5 At.-% gesenkt. Bis zur Gesamtschichtdicke von 4 µm besteht die Schicht aus Kohlenstoff mit Netzwerkstruktur, in der 20 At.-% Wasserstoff und 5 At.-% Al enthalten sind.

Die Schicht besitzt eine Härte $VH_{0,04} \geq 20 \text{ GPa}$ und ist im Gegensatz zu reinen Kohlenstoffschichten auch unter Belastung (Auflagedruck bei Verschleißprüfung 1 GPa) haftfest. Der Reibkoeffizient μ beträgt 0,1. Im Korrosionstest weisen diese Schichten Ruhepotentiale auf, die in der elektrochemischen Spannungsreihe den Potentialen der Edelmetalle entsprechen.

Im dritten Ausführungsbeispiel ist auf einer Hartmetallwendeschneidplatte mit TiN-Deckschicht eine weitere Hartstoffschicht abgeschieden.

Mittels getrennter Bor- und Ti-Verdampfung und unter Verwendung eines Gasgemisches, bestehend aus 60 At.-% NH_3 und 40 At.-% Ar, erhält man bei einer Ionenenergie von 2 keV eine Hartstoffschicht, bestehend aus 85 At.-% Bor, 5 At.-% Ti, 5 At.-% H und 5 At.-% N. Diese Schicht ist bis 1 100°C temperaturbeständig, besitzt eine Härte von $VH_{0,1} = 25 \text{ GPa}$ und eine Dichte $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden Haftenergien

$$\gamma \geq 3,0 \cdot 10^2 \frac{\text{N}}{\text{cm}} \quad \text{gemessen.}$$

Der spezifische elektrische Widerstand beträgt $10^{11} \omega \text{ cm}^{-1}$.

Der strukturelle Aufbau und die chemische Zusammensetzung der beschriebenen Hartstoffschichten wurden mittels Elektronenmikroskopie und -beugung, elektronenstrahlinduzierter Analyseverfahren sowie einer Kernreaktionsmethode zur Wasserstoffbestimmung nachgewiesen.